

⑬ Int.Cl. 4

C 08 G 63/22

識別記号

厅内整理番号

6537-4J

⑪⑫⑬公告 昭和61年(1986)8月20日

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステルの連続的製造法

⑮ 特願 昭54-35394

⑯ 公開 昭55-127430

⑰ 出願 昭54(1979)3月26日

⑭⑮昭55(1980)10月2日

⑮ 発明者 松沢 勝人 東京都世田谷区瀬田五丁目9番24号

⑮ 発明者 時山 安弘 岡崎市日名南町7番地

⑮ 発明者 泉谷 利弘 岡崎市菅生町深沢21-1

⑮ 出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑮ 出願人 日本エステル株式会社 岡崎市日名北町4番地1

⑮ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

⑮ 番査官 佐藤 勉

1

2

⑭ 特許請求の範囲

1 ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を漏壁塔に供給し、これを壁面上に沿つて膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下にともなつて段階的に低下させ、かつ漏壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法。

2 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

3 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシブチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

4 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート低重合体の固有粘度が0.4以下である方法。

5 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、漏壁塔の上部及び下部における重合可能な液

状物の温度差が少なくとも3°Cである方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの連続的製造法に関するものである。

詳しくはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を、攪拌機構またはこれに類する機構を装備しない、いわゆる漏壁塔を用いて連続的に重合する方法に関するものである。

エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のアルキレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルは繊維、成形品として広汎な用途を有する代表的なポリエステルである。

このようなポリエステルは通常、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換反応させてビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を得、しかる後にエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールを脱離せしめる重縮合反応によ

つて用途に応じた固有粘度になるまで重縮合することにより製造される。テレフタル酸とエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオール以外に第三成分が用いられる場合があるが、これはポリエステルの繊維製品としての染色性、吸湿性、防炎性等の改良、成形品としての成形性、結晶性等の改良のためである。従つて、このような第三成

分はポリエステルの本来の性質を損わない範囲で使用することが必要であり、このためにはポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位が80モル%より少なくならない範囲で使用することが好ましい。

周知のように重縮合反応は触媒の存在下、ポリエステルの融点以上の温度で実施される。そして重縮合反応は平衡反応なので、生成するグリコール成分を速かに反応系外に除去することが重要である。この目的のため、減圧下で反応物を強力に攪拌し重縮合するのが通常である。重縮合反応は工業的には回分式、連続式のいずれでも実施されているが、特殊品の生産、小規模生産には回分式が用いられ、大規模生産には連続式が用いられる。連続式は得られるポリエステルの品質面、コスト面から極めて有利である。連続重縮合反応装置としては横型攪拌反応装置が広く世界的に用いられている。横型攪拌反応装置は回分式に用いられる縦型攪拌槽に比し気液接触面を増せるため重縮合時間が少なくて済むといわれているが、それでも所定の重合度にまで重縮合するには1~2時間要するのが普通である。しかし、重縮合反応は高温で行なわれるため副反応による異物生成が多く、このため反応時間は可能な限り短くすることが好ましい。これを解決するために攪拌機構の構造に種々の工夫がなされているが、必ずしも満足する結果は得られていない。一方、近時次のような縦型攪拌装置を用いた重縮合法が注目されている。すなわち、反応液を重力により壁面上を流下させ、反応液の表面更新を壁面に沿って摺動もししくは壁面との小さな間隙をおいて移動する攪拌翼で行ないながら重縮合する方法である。この方法において、反応液は攪拌翼により壁面上に塗布され薄膜を形成するため、グリコール成分の脱離が速かに行なわれる。その結果、所定の重合度のものを数分~30分程度の短時間の重縮合で得ることができる。しかし、この方法にも次の欠点がある。その一つは、攪拌による発熱が大でとくに壁面に近い攪拌翼先端部では局部的に温度が上昇し、製品であるポリエステルの品質に悪影響を与えることである。他の一つは、攪拌により生じた反応液飛沫が攪拌軸、反応釜の上部等に付着したまま長時間反応系にとどまり、これがポリエステルの品質に悪影響を与える異物に成長した後、製

品となるポリエステル中に落下混入することである。製品ポリエステルとして色調が良好なことは重要なことであるが、異物が含有されていないことも重要なことである、というのも、異物はフィルターの目詰りをはやめ操業性を低下させたり、延伸時の単糸切れを多発せしめるからである。また、フィルム製造時にはフィッシュアイ生成の原因となるからである。勿論、前記のような異物の混入は縦型攪拌反応装置を頻繁に洗浄することにより回避できるが、これによりこの重縮合法の利点の一つである生産性の高さを著しく犠牲にしなければならない。勿論、上記したような問題は縦型攪拌反応装置に限られるものではなく、攪拌機構を有する反応装置においては避け難い問題である。

他方、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を攪拌機構を装備しない縦型反応装置いわゆる濡壁塔に供給し、これを壁面に沿って流下させ減圧下重縮合させる方法が知られている。(米国特許第3192184号、特公昭48-17558号)このような方法においては攪拌機構がないので前記したような問題は生じないと推定される。更に、この方法は攪拌に要するエネルギーが当然のことながら不要なので、この面でも有利な方法といえる。しかしながら、この方法においては副生するグリコール成分とともに排気系へ留出する低重合体の量が比較的多いことに問題がある。低重合体の排気系への留出は原料原単位を増加させポリエステルの収率低下をもたらすのみならず、排気系の閉塞を惹起し安定な連続運転を困難にさせる。更に、グリコール成分を再使用するための蒸留等の精製工程における負荷を大きくする。

本発明者は前記問題を解決するために鋭意研究したところ、特定の重縮合温度条件を採用しつつ濡壁塔内を減圧下にするための真空吸引を濡壁の下部より行なえばよいことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿って膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下

にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエスチルの連続的製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体（以下これらを総称して原料ポリエスチルという）を主成分とする重合可能な液状物を原料として使用する。原料ポリエスチルとしては具体的には例えばビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスヒドロキシブチルテレフタレートあるいはこれらの低重合体が挙げられる。本発明方法をとくに有利に実施するには、低重合体の固有粘度は0.4以下、とくに0.2以下、最適には0.15以下であることが好ましい。なお、本発明において固有粘度とは、常法に従つてエノールと四塩化エタンとの混合溶媒（重量比1:1）にポリエスチルを溶解し、20°Cで測定して求めたものである。原料ポリエスチルは周知の方法に従つて製造することができ、例えばテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換させ、必要に応じ公知の方法により重縮合することにより製造できる。前記成分以外に例えばエチレングリコール、ネオベンチルグリコール等の多価アルコール；イソフタル酸、ローオキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸等の多価カルボン酸を共重合成分として使用できるが、これらの成分は原料ポリエスチル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位の含有量が80モル%より低くならないように使用することが好ましい。

前記の原料ポリエスチルを主成分とする重合可能な物は、原料ポリエスチルの構成成分または重合度によつても異なるが、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエスチルの場合普通250°C以上、とくに260°C以上で、ブチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエスチルの場合普通220°C以上とくに230°C以上で溶融し液状に保持される。勿論、重合可能な液状物中には周知の重縮合触媒、添加剤例えば酸化チタン等が含有されていてもよい。

本発明方法においては、前記したような原料ポリエスチルを主成分とする重合可能な液状物を、

濡壁塔に常法に従つて供給して重縮合を行なう。濡壁塔に供給された重合可能な液状物は壁面上に沿つて膜状に流下させられる。濡壁塔内は減圧下に保持されているので流下とともに重合可能な液状物の重縮合が進行する。濡壁塔の構造は特殊なものである必要はないが、濡壁塔内を減圧にするための真空吸引口が下部とくに塔底に設置されたものであることが必要である。この条件を満足する限り、蒸留、ガス吸収等の操作に使用される濡壁塔あるいは前記したポリエスチルの重縮合に用いられる攪拌機構を有しない旋型反応装置等がいずれも使用できる。なお、減圧度は周知の重縮合法の場合と同様で通常200mmHg以下、とくに100mmHg以下である。

更に、本発明方法においては、壁面上に沿つて膜状に流下する重合可能な液状物の温度を、その流下とともに段階的に低下させることが必要である。重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させる方法としては、副生するグリコール成分の蒸発による温度降下を利用する方法、濡壁塔のジャケット温度を塔頂から塔底に向けて低くする方法、例えばジャケットを垂直方向に複数個に分割し、供給する加熱媒体の温度を塔底にいくに従い低くする方法等が挙げられる。このような方法において温度は通常連続的に低下する。流下する液状物の温度降下、換言すれば濡壁塔内における液状物の最高温度と最低温度の差すなわち原料ポリエスチルと製品ポリエスチルの温度差は普通3°C以上とくに5°C以上あれば十分である。勿論、濡壁塔の塔底における液状物すなわち製品ポリエスチルの温度は製品ポリエスチルの融点以上の温度、好ましくは融点より5°C高い温度から融点より30°C高い温度までの範囲にあることが必要である。なお、重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させることにより予想される反応速度の低下は本発明方法の場合ほとんどない。

以上の条件を満足する方法で重縮合を行なえば、副生するグリコール成分に同伴される低重合体を少なくすることができる。

以下、本発明方法を図面に従つて説明する。第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。まず、原料ポリエスチルを主成分とする重合可能な液状物は原料ポリエスチル供給管2より分配供給部3は供給される。分配された液状

物は濡壁管1の壁面上に沿つて膜状に流下する。なお、図の場合、濡壁管を複数個備えた多管式濡壁塔である。濡壁塔の減圧は塔底に設置された真空吸引口4より行なわれる。図において壁面上に沿つて流下する液状物の温度は3つのジャケット7、8及び9により塔底にいくに従い低下させられる。ジャケットの温度は管10、11及び12より供給され排出される加熱媒体により調整される。勿論、副生したグリコール成分は真空吸引口4より留去される。このようにして得られた製品ポリエステルはギャポンプ5を経て排出管6より排出される。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1～2および比較例1～2

内径150mm、長さ6000mmの濡壁管を有する単管濡壁塔を用いて重縮合を行なつた。なお、ジャケ

*ツトは濡壁管の上半分と下半分とを異なつた温度で加熱できるように2段に構成されている。

この単管濡壁塔に表1に示す固有粘度の原料ポリエステル(ビスヒドロキシエチルテレフタレートの低重合体で、三酸化アンチモンをテレフタル酸1モルに対し 2×10^{-4} モル含有する)を表1に示す温度及び20kg/hrの速度で供給し重縮合を行なつた。ジャケットの上部は表1に示す温度に保持し、ジャケットの下部は排出される生成ポリエステルの温度が表1に示されるような温度になるよう表1に示す温度に保持した。また、濡壁塔内の真空吸引口及び濡壁塔内の減圧度は表1のよう

に設定した。

このようにして表1に示す固有粘度のポリエス

15 テルが得られた。重縮合中に留出したエチレングリコール中に含有される低重合体の含有量は表1に示す通りであつた。

表

1

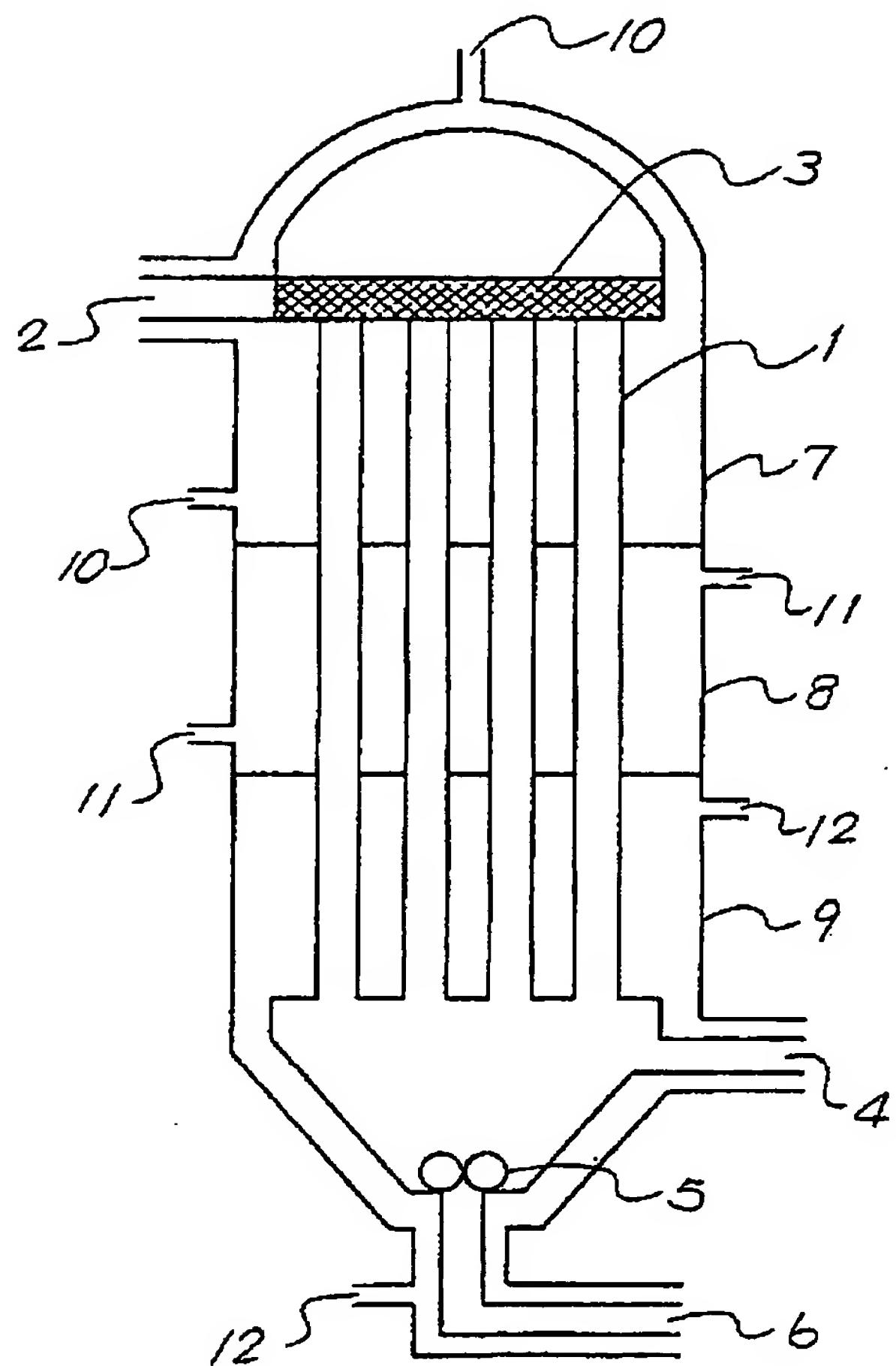
| | 実施例1 | 比較例1 | 実施例2 | 比較例2 |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 原料ポリエステルの固有粘度 | 0.15 | 0.15 | 0.06 | 0.06 |
| 原料ポリエステルの供給時の温度 (°C) | 290 | 290 | 280 | 280 |
| 上部ジャケット温度 (°C) | 290 | 290 | 280 | 280 |
| 生成ポリエステルの排出時の温度 (°C) | 275 | 275 | 277 | 288 |
| 下部ジャケット温度 (°C) | 276 | 276 | 280 | 290 |
| 生成ポリエステルの固有粘度 | 0.54 | 0.54 | 0.20 | 0.21 |
| 真空吸引口の濡壁塔内における位置 | 塔底 | 塔頂 | 塔底 | 塔底 |
| 減圧度 (mmHg) | 5 | 5 | 20 | 20 |
| 留出エチレングリコール1kg中の低重合体含有量 (テレフタル酸としてのモル数) | 5×10^{-3} | 11×10^{-3} | 20×10^{-3} | 47×10^{-3} |

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。図中、1は濡壁管、2は原料ポリエステル供給管、3は原料ポリエステル分配供給部、4は真空吸引口(排気口)、5は製品ポリエ

ステル排出用ギャポンプ、6は製品ポリエステル排出管、7、8及び9は加熱用ジャケット、10、11及び12は夫々のジャケットの加熱媒体の供給管及び排出管である。

第 1 図



文献14

1-1 / 1

page 1/1

1. 特許1369651

出願番号 (S54-035394) 出願日 (1979.03.26) 公開番号 (S55-127430) 公開日 (1980.10.02)
公告番号 (S61-036776) 公告日 (1986.08.20) 登録番号 (1369651) 登録日 (1987.03.25)
審査番号 () 請求日 ()
最終処分 (登録 処分日 1987.03.25)
変更先出願 ()

Copyright(C) 2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

特許公報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公昭 61-36776

(24) (44) 公告日 昭和61年(1986)8月20日

(51) Int. C l.¹
C 0 8 G 63/22

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

請求項の数 1

(全 0 頁)

(21) 出願番号 特願昭54-35394

(71) 出願人 99999999
三菱化学株式会社

*

(22) 出願日 昭和54年(1979)3月26日

(71) 出願人 99999999
日本エステル株式会社

*

(65) 公開番号 特開昭55-127430

(72) 発明者 松沢 勝人

*

(43) 公開日 昭和55年(1980)10月2日

(72) 発明者 時山 安弘

*

(72) 発明者 泉谷 利弘

*

(54) 【発明の名称】ポリエステルの連続的製造法

【特許請求の範囲】

1 ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿つて膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法。

2 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

3 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシブチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

4 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート低重合体の固有粘度が0.4以下である方法。

5 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、濡壁塔の上部及び下部における重合可能な液

状物の温度差が少なくとも3℃である方法。

20 【発明の詳細な説明】

本発明はポリエステルの連続的製造法に関するものである。

詳しくはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を、攪拌機構またはこれに類する機構を装備しない、いわゆる濡壁塔を用いて連続的に重合する方法に関するものである。

エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のアルキレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルは繊維、成形品として広汎な用途を有する代表的なポリエステルである。

このようなポリエステルは通常、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換反応させてビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を得、しかる後にエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールを脱離せしめる重縮合反応によつて用途に応じた固有粘度になるまで重縮合することにより製造される。テレフタル酸とエチレン

40 グリコールまたは1・4-ブタンジオール以外に第三成分が用いられる場合があるが、これはポリエステルの繊維製品としての染色性、吸湿性、防炎性等の改良、成形品としての成形性、結晶性等の改良のためである。従つて、このような第三成

分はポリエステルの本来の性質を損わない範囲で使用することが必要であり、このためにはポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位が80モル%より少なくならない範囲で使用することが好ましい。

周知のように重縮合反応は触媒の存在下、ポリエステルの融点以上の温度で実施される。そして重縮合反応は平衡反応なので、生成するグリコール成分を速かに反応系外に除去することが重要である。この目的のため、減圧下で反応物を強力に攪拌し重縮合するのが通常である。重縮合反応は工業的には回分式、連続式のいずれでも実施されているが、特殊品の生産、小規模生産には回分式が用いられ、大規模生産には連続式が用いられる。連続式は得られるポリエステルの品質面、コスト面から極めて有利である。連続重縮合反応装置としては横型攪拌反応装置が広く世界的に用いられている。横型攪拌反応装置は回分式に用いられる縦型攪拌槽に比し気液接触面を増せるため重縮合時間が少なくて済むといわれているが、それでも所定の重合度にまで重縮合するには1～2時間要するのが普通である。しかし、重縮合反応は高温で行なわれるため副反応による異物生成が多く、このため反応時間は可能な限り短くすることが好ましい。これを解決するために攪拌機構の構造に種々の工夫がなされているが、必ずしも満足する結果は得られていない。一方、近時次のような縦型攪拌装置を用いた重縮合法が注目されている。すなわち、反応液を重力により壁面上を流下させ、反応液の表面更新を壁面上に沿つて摺動もしくは壁面との小さな間隙をおいて移動する攪拌翼で行ないながら重縮合する方法である。この方法において、反応液は攪拌翼により壁面上に塗布され薄膜を形成するため、グリコール成分の脱離が速かに行なわれる。その結果、所定の重合度のものを数分～30分程度の短時間の重縮合で得ることができる。しかし、この方法にも次の欠点がある。その一つは、攪拌による発熱が大でとくに壁面に近い攪拌翼先端部では局部的に温度が上昇し、製品であるポリエステルの品質に悪影響を与えることである。他の一つは、攪拌により生じた反応液飛沫が攪拌軸、反応釜の上部等に付着したまま長時間反応系にとどまり、これがポリエステルの品質に悪影響を与える異物に成長した後、製

品となるポリエステル中に落下混入することである。製品ポリエステルとして色調が良好なことは重要なことであるが、異物が含有されていないことも重要なことである、というのも、異物はフィルターの目詰りをはやめ操業性を低下させたり、延伸時の单糸切れを多発せしめるからである。また、フィルム製造時にはフィツシユアイ生成の原因となるからである。勿論、前記のような異物の混入は縦型攪拌反応装置を頻繁に洗浄することにより回避できるが、これによりこの重縮合法の利点の一つである生産性の高さを著しく犠牲にしなければならない。勿論、上記したような問題は縦型攪拌反応装置に限られるものではなく、攪拌機構を有する反応装置においては避け難い問題である。

他方、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を攪拌機構を装備しない縦型反応装置いわゆる濡壁塔に供給し、これを壁面に沿つて流下させ減圧下重縮合させる方法が知られている。（米国特許第3192184号、特公昭48-17558号）このような方法においては攪拌機構がないので前記したような問題は生じないと推定される。更に、この方法は攪拌に要するエネルギーが当然のことながら不要なので、この面でも有利な方法といえる。しかしながら、この方法においては副生するグリコール成分とともに排気系へ留出する低重合体の量が比較的多いことに問題がある。低重合体の排気系への留出は原料原単位を増加させポリエステルの収率低下をもたらすのみならず、排気系の閉塞を惹起し安定な連続運転を困難にさせる。更に、グリコール成分を再使用するための蒸留等の精製工程における負荷を大きくする。

本発明者らは前記問題を解決するために鋭意研究したところ、特定の重縮合温度条件を採用しつつ濡壁塔内を減圧下にするための真空吸引を濡壁の下部より行なえばよいことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を濡壁塔に供給し、これを壁面上に沿つて膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下

にともなつて段階的に低下させ、かつ濡壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体（以下これらを総称して原料ポリエステルという）を主成分とする重合可能な液状物を原料として使用する。原料ポリエステルとしては具体的には例えばビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスヒドロキシブチルテレフタレートあるいはこれらの低重合体が挙げられる。本発明方法をとくに有利に実施するには、低重合体の固有粘度は0.4以下、とくに0.2以下、最適には0.15以下であることが好ましい。なお、本発明において固有粘度とは、常法に従つてエノールと四塩化エタンとの混合溶媒（重量比1:1）にポリエステルを溶解し、20℃で測定して求めたものである。原料ポリエステルは周知の方法に従つて製造することができ、例えばテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換させ、必要に応じ公知の方法により重縮合することにより製造できる。前記成分以外に例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール；イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸等の多価カルボン酸を共重合成分として使用できるが、これらの成分は原料ポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位の含有量が80モル%より低くならないように使用することが好ましい。

前記の原料ポリエステルを主成分とする重合可能な物は、原料ポリエステルの構成成分または重合度によつても異なるが、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通250℃以上、とくに260℃以上で、ブチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエステルの場合普通220℃以上とくに230℃以上で溶融し液状に保持される。勿論、重合可能な液状物中には周知の重縮合触媒、添加剤例えば酸化チタン等が含有されていてもよい。

本発明方法においては、前記したような原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物を、

濡壁塔に常法に従つて供給して重縮合を行なう。濡壁塔に供給された重合可能な液状物は壁面上に沿つて膜状に流下させられる。濡壁塔内は減圧下に保持されているので流下とともに重合可能な液状物の重縮合が進行する。濡壁塔の構造は特殊なものである必要はないが、濡壁塔内を減圧にするための真空吸引口が下部とくに塔底に設置されたものであることが必要である。この条件を満足する限り、蒸留、ガス吸收等の操作に使用される濡壁塔あるいは前記したポリエステルの重縮合に用いられる攪拌機構を有しない縦型反応装置等がいずれも使用できる。なお、減圧度は周知の重縮合法の場合と同様で通常200mmHg以下、とくに100mmHg以下である。

更に、本発明方法においては、壁面上に沿つて膜状に流下する重合可能な液状物の温度を、その流下とともに段階的に低下させることが必要である。重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させる方法としては、副生するグリコール成分の蒸発による温度降下を利用する方法、濡壁塔のジャケット温度を塔頂から塔底に向けて低くする方法、例えばジャケットを垂直方向に複数個に分割し、供給する加熱媒体の温度を塔底にいくに従い低くする方法等が挙げられる。このような方法において温度は通常連続的に低下する。流下する液状物の温度降下、換言すれば濡壁塔内における液状物の最高温度と最低温度の差すなわち原料ポリエステルと製品ポリエステルの温度差は普通3℃以上とくに5℃以上あれば十分である。勿論、濡壁塔の塔底における液状物すなわち製品ポリエステルの温度は製品ポリエステルの融点以上の温度、好ましくは融点より5℃高い温度から融点より30℃高い温度までの範囲にあることが必要である。なお、重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させることにより予想される反応速度の低下は本発明方法の場合ほとんどない。

以上の条件を満足する方法で重縮合を行なえば、副生するグリコール成分に同伴される低重合体を少なくすることができる。

以下、本発明方法を図面に従つて説明する。第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。まず、原料ポリエステルを主成分とする重合可能な液状物は原料ポリエステル供給管2より分配供給部3は供給される。分配された液状

物は濡壁管1の壁面上に沿つて膜状に流下する。なお、図の場合、濡壁管を複数個備えた多管式濡壁塔である。濡壁塔の減圧は塔底に設置された真空吸引口4より行なわれる。図において壁面上に沿つて流下する液状物の温度は3つのジャケット7、8及び9により塔底にいくに従い低下させられる。ジャケットの温度は管10、11及び12より供給され排出される加熱媒体により調整される。勿論、副生したグリコール成分は真空吸引口4より留去される。このようにして得られた製品ポリエステルはギヤポンプ5を経て排出管6より排出される。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1～2および比較例1～2

内径150mm、長さ6000mmの濡壁管を有する単管濡壁塔を用いて重縮合を行なつた。なお、ジャケ

【表】

ットは濡壁管の上半分と下半分とを異なつた温度で加熱できるように2段に構成されている。

この単管濡壁塔に表1に示す固有粘度の原料ポリエステル(ビスヒドロキシエチルテレフタレートの低重合体で、三酸化アンチモンをテレフタル酸1モルに対し 2×10^{-4} モル含有する)を表1に示す温度及び20Kg/hrの速度で供給し重縮合を行なつた。ジャケットの上部は表1に示す温度に保持し、ジャケットの下部は排出される生成ポリエ

10ステルの温度が表1に示されるような温度になるよう表1に示す温度に保持した。また、濡壁塔内の真空吸引口及び濡壁塔内の減圧度は表1のよう

に設定した。

このようにして表1に示す固有粘度のポリエス

テルが得られた。重縮合中に留出したエチレング

リコール中に含有される低重合体の含有量は表1

に示す通りであつた。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明方法に使用される濡壁塔の一例の略図である。図中、1は濡壁管、2は原料ポリエステル供給管、3は原料ポリエステル分配供給部、4は真空吸引口(排気口)、5は製品ポリエ

ステル排出用ギヤポンプ、6は製品ポリエステル排出管、7、8及び9は加熱用ジャケット、10、11及び12は夫々のジャケットの加熱媒体

40の供給管及び排出管である。

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公告
 ⑫特許公報(B2) 昭61-36776

⑤Int.C1.⁴
 C 08 G 63/22

識別記号 庁内整理番号
 6537-4J

⑪公告 昭和61年(1986)8月20日

発明の数 1 (全5頁)

③発明の名称 ポリエステルの連続的製造法

②特願 昭54-35394
 ②出願 昭54(1979)3月26日

④公開 昭55-127430
 ④昭55(1980)10月2日

⑤発明者 松沢 勝人 東京都世田谷区瀬田五丁目9番24号
 ⑤発明者 時山 安弘 岡崎市日名南町7番地
 ⑤発明者 泉谷 利弘 岡崎市菅生町深沢21-1
 ⑤出願人 三菱化成工業株式会社 京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑤出願人 日本エステル株式会社 岡崎市日名北町4番地1
 ⑤代理人 井理士 長谷川 一 外1名
 審査官 佐藤 勉

1

2

⑥特許請求の範囲

1 ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を溝壁塔に供給し、これを壁面上に沿つて膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下にともなつて段階的に低下させ、かつ溝壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエステルの連続的製造法。

2 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

3 特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体がビスヒドロキシブチルテレフタレートまたはその低重合体である方法。

4 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート低重合体の固有粘度が0.4以下である方法。

5 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のポリエステルの連続的製造法において、溝壁塔の上部及び下部における重合可能な液

状物の温度差が少なくとも3℃である方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルの連続的製造法に関するものである。

5 詳しくはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を、搅拌機構またはこれに類する機構を装備しない、いわゆる溝壁塔を用いて連続的に重合する方法に関するものである。

エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等のアルキレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルは繊維、成形品として広汎な用途を有する代表的なポリエステルである。

このようなポリエステルは通常、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換反応させてビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を得、しかる後にエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールを脱離せしめる重縮合反応によ

20 つて用途に応じた固有粘度になるまで重縮合することにより製造される。テレフタル酸とエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオール以外に第三成分が用いられる場合があるが、これはポリエステルの繊維製品としての染色性、吸湿性、防炎性等の改良、成形品としての成形性、結晶性等の改良のためである。従つて、このような第三成

分はポリエステルの本来の性質を損わない範囲で使用することが必要であり、このためにはポリエステル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位が80モル%より少なくならない範囲で使用することが好ましい。

周知のように重縮合反応は触媒の存在下、ポリエステルの融点以上の温度で実施される。そして重縮合反応は平衡反応なので、生成するグリコール成分を速かに反応系外に除去することが重要である。この目的のため、減圧下で反応物を強力に搅拌し重縮合するのが通常である。重縮合反応は工業的には回分式、連続式のいずれでも実施されているが、特殊品の生産、小規模生産には回分式が用いられ、大規模生産には連続式が用いられる。連続式は得られるポリエステルの品質面、コスト面から極めて有利である。連続重縮合反応装置としては横型搅拌反応装置が広く世界的に用いられている。横型搅拌反応装置は回分式に用いられる縦型搅拌槽に比し気液接触面を増せるため重縮合時間が少なくて済むといわれているが、それでも所定の重合度にまで重縮合するには1~2時間要するのが普通である。しかし、重縮合反応は高温で行なわれるため副反応による異物生成が多く、このため反応時間は可能な限り短くすることが好ましい。これを解決するために搅拌機構の構造に種々の工夫がなされているが、必ずしも満足する結果は得られていない。一方、近時次のような縦型搅拌装置を用いた重縮合法が注目されている。すなわち、反応液を重力により壁面上を流下させ、反応液の表面更新を壁面に沿つて摺動もししくは壁面との小さな間隙をおいて移動する搅拌翼で行ないながら重縮合する方法である。この方法において、反応液は搅拌翼により壁面上に塗布され薄膜を形成するため、グリコール成分の脱離が速かに行なわれる。その結果、所定の重合度のものを数分~30分程度の短時間の重縮合で得ることができる。しかし、この方法にも次の欠点がある。その一つは、搅拌による発熱が大でとくに壁面に近い搅拌翼先端部では局部的に温度が上昇し、製品であるポリエステルの品質に悪影響を与えることである。他の一つは、搅拌により生じた反応液飛沫が搅拌軸、反応釜の上部等に付着したまま長時間反応系にとどまり、これがポリエステルの品質に悪影響を与える異物に成長した後、製

品となるポリエステル中に落下混入することである。製品ポリエステルとして色調が良好なことは重要なことであるが、異物が含有されていないことも重要なことである、というのも、異物はフィルターの目詰りをはやめ操業性を低下させたり、延伸時の单糸切れを多発せしめるからである。また、フィルム製造時にはフィッシュアイ生成の原因となるからである。勿論、前記のような異物の混入は縦型搅拌反応装置を頻繁に洗浄することにより回避できるが、これによりこの重縮合法の利点の一つである生産性の高さを著しく犠牲にしなければならない。勿論、上記したような問題は縦型搅拌反応装置に限られるものではなく、搅拌機構を有する反応装置においては避け難い問題である。

他方、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を搅拌機構を装備しない縦型反応装置いわゆる隔壁塔に供給し、これを壁面に沿つて流下させ減圧下重縮合させる方法が知られている。(米国特許第3192184号、特公昭48-17558号)このような方法においては搅拌機構がないので前記したような問題は生じないと推定される。更に、この方法は搅拌に要するエネルギーが当然のことながら不要なので、この面でも有利な方法といえる。しかしながら、この方法においては副生するグリコール成分とともに排気系へ留出する低重合体の量が比較的多いことに問題がある。低重合体の排気系への留出は原料原単位を増加させポリエステルの収率低下をもたらすのみならず、排気系の閉塞を惹起し安定な連続運転を困難にさせる。更に、グリコール成分を再使用するための蒸留等の精製工程における負荷を大きくする。

本発明者らは前記問題を解決するために鋭意研究したところ、特定の重縮合温度条件を採用しあつ隔壁塔内を減圧下にするための真空吸引を隔壁の下部より行なえばよいことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨とするところはビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体を主成分とする重合可能な液状物を隔壁塔に供給し、これを壁面上に沿つて膜状に流下させて減圧下重縮合するポリエステルの連続的製造法において、前記重合可能な液状物の温度をその流下

にともなつて段階的に低下させ、かつ隔壁塔の下部より真空吸引することを特徴とするポリエスチルの連続的製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、ビスヒドロキシアルキルテレフタレートまたはその低重合体（以下これらを総称して原料ポリエスチルという）を主成分とする重合可能な液状物を原料として使用する。原料ポリエスチルとしては具体的には例えばビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスヒドロキシブチルテレフタレートあるいはこれらの低重合体が挙げられる。本発明方法をとくに有利に実施するには、低重合体の固有粘度は0.4以下、とくに0.2以下、最適には0.15以下であることが好ましい。なお、本発明において固有粘度とは、常法に従つてエノールと四塩化エタンとの混合溶媒（重量比1:1）にポリエスチルを溶解し、20°Cで測定して求めたものである。原料ポリエスチルは周知の方法に従つて製造することができ、例えばテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールまたは1・4-ブタンジオールとをエステル化またはエステル交換させ、必要に応じ公知の方法により重縮合することにより製造できる。前記成分以外に例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコール；イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、トリメリット酸等の多価カルボン酸を共重合成分として使用できるが、これらの成分は原料ポリエスチル中のエチレンテレフタレート単位またはブチレンテレフタレート単位の含有量が80モル%より低くならないように使用することが好ましい。

前記の原料ポリエスチルを主成分とする重合可能な物は、原料ポリエスチルの構成成分または重合度によつても異なるが、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエスチルの場合普通250°C以上、とくに260°C以上で、ブチレンテレフタレート単位が80モル%以上の原料ポリエスチルの場合普通220°C以上とくに230°C以上で溶融し液状に保持される。勿論、重合可能な液状物中には周知の重縮合触媒、添加剤例えば酸化チタン等が含有されていてもよい。

本発明方法においては、前記したような原料ポリエスチルを主成分とする重合可能な液状物を、

隔壁塔に常法に従つて供給して重縮合を行なう。隔壁塔に供給された重合可能な液状物は壁面上に沿つて膜状に流下させられる。隔壁塔内は減圧下に保持されているので流下とともに重合可能な液状物の重縮合が進行する。隔壁塔の構造は特殊なものである必要はないが、隔壁塔内を減圧にするための真空吸引口が下部とくに塔底に設置されたものであることが必要である。この条件を満足する限り、蒸留、ガス吸収等の操作に使用される隔壁塔あるいは前記したポリエスチルの重縮合に用いられる搅拌機構を有しない錐型反応装置等がいずれも使用できる。なお、減圧度は周知の重縮合法の場合と同様で通常200mmHg以下、とくに100mmHg以下である。

更に、本発明方法においては、壁面上に沿つて膜状に流下する重合可能な液状物の温度を、その流下とともに段階的に低下させることが必要である。重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させる方法としては、副生するグリコール成分の蒸発による温度降下を利用する方法、隔壁塔のジャケット温度を塔頂から塔底に向けて低くする方法、例えばジャケットを垂直方向に複数個に分割し、供給する加熱媒体の温度を塔底にいくに従い低くする方法等が挙げられる。このような方法において温度は通常連続的に低下する。流下する液状物の温度降下、換言すれば隔壁塔内における液状物の最高温度と最低温度の差すなわち原料ポリエスチルと製品ポリエスチルの温度差は普通3°C以上とくに5°C以上あれば十分である。勿論、隔壁塔の塔底における液状物すなわち製品ポリエスチルの温度は製品ポリエスチルの融点以上の温度、好ましくは融点より5°C高い温度から融点より30°C高い温度までの範囲にあることが必要である。なお、重合可能な液状物の温度をその流下とともに低下させることにより予想される反応速度の低下は本発明方法の場合ほとんどない。

以上の条件を満足する方法で重縮合を行なえば、副生するグリコール成分に同伴される低重合体を少なくすることができる。

以下、本発明方法を図面に従つて説明する。第1図は本発明方法に使用される隔壁塔の一例の略図である。まず、原料ポリエスチルを主成分とする重合可能な液状物は原料ポリエスチル供給管2より分配供給部3は供給される。分配された液状

物は隔壁管1の壁面上に沿つて膜状に流下する。なお、図の場合、隔壁管を複数個備えた多管式隔壁塔である。隔壁塔の減圧は塔底に設置された真空吸引口4より行なわれる。図において壁面上に沿つて流下する液状物の温度は3つのジャケット7、8及び9により塔底にいくに従い低下させられる。ジャケットの温度は管10、11及び12より供給され排出される加熱媒体により調整される。勿論、副生したグリコール成分は真空吸引口4より留去される。このようにして得られた製品ポリエステルはギャポンプ5を経て排出管6より排出される。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1～2および比較例1～2

内径150mm、長さ6000mmの隔壁管を有する単管隔壁塔を用いて重縮合を行なつた。なお、ジャケ*

*ントは隔壁管の上半分と下半分とを異なつた温度で加熱できるように2段に構成されている。この単管隔壁塔に表1に示す固有粘度の原料ポリエステル(ビスヒドロキシエチルテレフタレートの低重合体で、三酸化アンチモンをテレフタル酸1モルに対し 2×10^{-4} モル含有する)を表1に示す温度及び20kg/hrの速度で供給し重縮合を行なつた。ジャケットの上部は表1に示す温度に保持し、ジャケットの下部は排出される生成ポリエ

10ステルの温度が表1に示されるような温度になるよう表1に示す温度に保持した。また、隔壁塔内の真空吸引口及び隔壁塔内の減圧度は表1のように設定した。

15このようにして表1に示す固有粘度のポリエス

テルが得られた。重縮合中に留出したエチレングリコール中に含有される低重合体の含有量は表1に示す通りであつた。

表

1

| | 実施例1 | 比較例1 | 実施例2 | 比較例2 |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 原料ポリエステルの固有粘度 | 0.15 | 0.15 | 0.06 | 0.06 |
| 原料ポリエステルの供給時の温度(°C) | 290 | 290 | 280 | 280 |
| 上部ジャケット温度(°C) | 290 | 290 | 280 | 280 |
| 生成ポリエステルの排出時の温度(°C) | 275 | 275 | 277 | 288 |
| 下部ジャケット温度(°C) | 276 | 276 | 280 | 290 |
| 生成ポリエステルの固有粘度 | 0.54 | 0.54 | 0.20 | 0.21 |
| 真空吸引口の隔壁塔内における位置 | 塔底 | 塔頂 | 塔底 | 塔底 |
| 減圧度(mmHg) | 5 | 5 | 20 | 20 |
| 留出エチレングリコール1kg中の低重合体含有量(テレフタル酸としてのモル数) | 5×10^{-3} | 11×10^{-3} | 20×10^{-3} | 47×10^{-3} |

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法に使用される隔壁塔の一例の略図である。図中、1は隔壁管、2は原料ポリエステル供給管、3は原料ポリエステル分配供給部、4は真空吸引口(排気口)、5は製品ポリエ

ステル排出用ギャポンプ、6は製品ポリエステル排出管、7、8及び9は加熱用ジャケット、10、11及び12は夫々のジャケットの加熱媒体

40の供給管及び排出管である。

第 1 図

